

(19) Japanese Patent Office (JP)  
(12) Publication of Patent Applications (A)

(11) Patent Publication Number  
61-164836  
(43) Date of Publication of Application:  
July 25, 1986

(51) Int'l Classification Identification Filing Number  
B 41 J 3 / 04 101 8302-02C  
3 / 20 103 7513-2C  
31 / 00 117 A8004-2C  
B 41 M 5 / 00 7513-2C  
6771-2H

Request for Examination - not requested  
Number of Inventions 1 (6 pages total)

---

(54) Title of Invention A Recording Method  
(21) Application Number: 60-5939  
(22) Date of Filing: January 18, 1985

(72) Inventor: Yasuharu Iida

Toyo Ink Manufacturing K.K.  
Kyobashi 2-chome, 3-ban, 13-go, Chuo-ku, Tokyo-to

(72) Inventor: Yoshifumi Takahashi

Toyo Ink Manufacturing K.K.  
Kyobashi 2-chome, 3-ban, 13-go, Chuo-ku, Tokyo-to

(71) Applicant: Toyo Ink Manufacturing K.K.

Kyobashi 2-chome, 3-ban, 13-go, Chuo-ku, Tokyo-to

## SPECIFICATIONS

1. Title of Invention A Recording Method

2. Scope of Claims

(1) A recording method that applies a recording solution to a film that has fine holes arranged in an orderly or random manner, that brings the film into contact with a heating section that generates heat in response to input signals after the recording solution is supplied to said holes so as to heat the recording solution in the aforesaid holes, and that ejects and propels the recording solution from the fine holes of the aforesaid film toward a recording medium by the energy

generated by the thermal expansion of the recording solution or the evaporation of the recording solution caused by this heating, thus carrying out recording, said recording method being characterized by the fact that the recording solution employed here is comprised of (A) a coloring agent, such as a dye, pigment, etc., (B) a monomer and (or) prepolymer that can be cured by exposure to ultraviolet rays, (C) a photopolymerization initiator, and (D) a solvent as necessary and by the fact that, after the recording, the recording solution on the recording medium is exposed to ultraviolet rays.

### 3. Detailed Explanation of the Invention

[Objectives of Invention]

[Field of Industrial Application]

The present invention pertains to a recording method that supplies a recording solution that contains an ultraviolet-curable monomer and (or) prepolymer to a film that has a large number of fine holes and then carries out recording by selectively heating and ejecting the recording solution in the fine holes by the action of the heating section, after which the recorded medium is exposed to ultraviolet rays.

[Prior Art]

While spectacular progress is being made in office automation, the field of printers for producing hard copies has been lagging behind most other fields.

Currently, the wire-dot system of impact printers is the mainstream among various printer systems. This system, however, has the problems of slow speed, high noise, etc., and presents problems if it is applied to high-speed output apparatuses or OA [office automation] equipment.

Thus, quiet non-impact printers have received attention. Various systems have been developed for this type up to date, among which the ink-jet system has received the most attention.

This ink-jet system has many advantages. For example, it is quiet, its running costs are low, it can use regular paper, it does not require a special fusion process, it can be made into a color-printer system easily, and so forth. However, it has the problem of lack of reliability and need of

maintenance due to nozzle clogging. In connection with this, this system cannot use curing-type binders and pigments. As a result, this system presents many more problems. For example, aside from printing on paper, it is difficult to employ this system for nonabsorptive printing material made of metal, plastics, glass, etc.

[Problems that the Invention Intends to Solve]

[top left col, pg 2 – 212-]

The present invention intends to solve the aforesaid problems of the ink-jet system.

[Structure of the Invention]

[Means of Solving the Problems]

The present invention provides a recording method that applies a recording solution to a film that has fine holes arranged in an orderly or random manner, that brings the film into contact with a heating section that generates heat in response to input signals after the recording solution is supplied to said holes so as to heat the recording solution in the aforesaid holes, and that ejects and propels the recording solution from the fine holes of the aforesaid film toward a recording medium by the energy generated by the thermal expansion of the recording solution or the evaporation of the recording solution caused by this heating, thus carrying out recording, said recording method being characterized by the fact that the recording solution employed here is comprised of (A) a coloring agent, such as a dye, pigment, etc., (B) a monomer and (or) prepolymer that can be cured by exposure to ultraviolet rays, (C) a photopolymerization initiator, and (D) a solvent as necessary and by the fact that, after the recording, the recording solution on the recording medium is exposed to ultraviolet rays.

In the present invention, as the film that has fine holes arranged in an orderly or random manner, the films of synthetic resin, such as polyimide, polyester, polyethylene terephthalate, etc., metallic films of aluminum, nickel, stainless steel, iron, palladium, etc., and the like films can be used individually or in a laminated form. It is preferable for this film to have good heat resistance, solvent resistance, wear resistance, and mechanical strength.

Because the film thickness affects the film strength and the ejection amount of the recording solution, the film thickness should be determined according to the film material and the ejection

amount of the recording solution. However, from the viewpoint of the processability of the film, the ejection amount of the recording solution, and so forth, it can be said that a range of several microns to several hundred microns is appropriate.

The size of the fine holes can also be selected appropriately according to the ejection amount of the recording solution, and, considering the retention and ejection of the recording solution, a range of several microns to several hundred microns is preferable.

If the holes are made extremely small, the ejection amount of the recording solution becomes too little to produce satisfactory recording density for the printed matter. If the holes are made too large, the ejection amount becomes too much to form fine dots.

As for the shape of the holes, a circle is preferable for obtaining dots with a shape that is as circular as possible, but the shape of the holes is not limited in any way. These holes may penetrate the film, or they may be indentations that do not run through the film to the side that faces the heating section.

The number of the aforesaid fine holes can be increased or decreased according to printing density, etc., and it ranges from 1 to 100 or thereabouts per 1 mm [sic], although the size of the holes may affect this range.

These fine holes may be arranged randomly, but it is preferable to arrange them in an orderly manner.

As the heating section that generates heat in response to input signals, heating heads that are commonly used for thermal recording, etc., can be employed as they are or with some further modifications.

As the coloring agent (A) contained in the recording solution of the present invention, various types of dyes and pigments can be effectively used individually or in combination.

The dyes here include direct dyes, acid dyes, basic dyes, mordant dyes, metal-containing dyes, vat-dyeing dyes, sulfur dyes, reactive dyes, disperse dyes, alcohol-soluble dyes, oil-soluble dyes, etc. According to chemical structure classifications, the present invention can effectively employ acridine dyes, aniline black, anthraquinone dyes, azine dyes, azo dyes, azomethine dyes, benzo and naphthoquinone dyes, indigoid dyes, indophenol, indoaniline, indamine, esters of leuco vat-dyeing dyes, naphthol imide dyes, nigrosine and induline, nitro and nitroso dyes, oxazine and dioxazine dyes, acid dyes, phthalocyanine dyes, polymethine dyes, quinophthalone dyes, sulfur dyes, tri and diallylmethane dyes, thiazine dyes, thiazole dies, xanthene dyes, etc.

[top pg 3, -213-]

As the pigments, both organic pigments and inorganic pigments can be employed.

The organic pigments that are preferably used here include nitroso pigments, nitro pigments, phthalocyanine pigments, insoluble azo pigments, less soluble azo pigments, soluble azo pigments, lake pigments of basic dyes, lake pigments of acid dyes, lake pigments of vat-dyeing dyes, quinacridone pigments, dioxazine pigments, perylene pigments, isoindolinone pigments, etc.

The inorganic pigments that are preferably used here include carbon black, titanium white, cobalt oxide, barium sulfate, calcium carbonate, magnesium carbonate, ultramarine blue, etc.

It is preferable that the coloring agent (A) be dissolved in a monomer and (or) prepolymer (B) or in a solvent (D). In the case of using certain types of dyes or pigments, such as disperse dyes, etc., as the recording agent, the coloring agent must be dispersed so as to set its particle size to a size that is at least smaller than the size of the fine holes of the film. The particle size of the recording agent dispersed in this manner is several microns or less, preferably 1.0 micron or less.

Used as the monomer and (or) prepolymer (B) that can be cured by the irradiation of ultraviolet rays are those that are well known, and there are the cross-linking polymerization type that contains unsaturated double bonds and ring-opening polymerization type that contains epoxy groups.

The monomers of the unsaturated double bond-containing cross-linking polymerization type include styrenes, alkyl (meth)acrylates, ethylene glycol di(meth)acrylates, ethylene glycol mono(meth)acrylates, polyethylene glycol di(meth)acrylates, polyethylene glycol mono(meth)acrylates, 1,6-hexane diol di(meth)acrylates, 1,6-hexane diol mono(meth)acrylates, trimethylol propane tri(meth)acrylates, etc., and some examples of this type of prepolymer include epoxy resins, (meth)acrylates, such as polyester, etc., reaction products of isocyanate group-containing resins and hydroxyl group-containing unsaturated monomers, and so forth.

Some examples of the epoxy group-containing ring-opening polymerization type include bisphenol A diglycidyl ether, polyglycidyl ethers of polyhydric alcohols, propylene oxide, butylene oxide, cyclic ethers, lactones, etc.

Cited as examples of the photopolymerization initiator (C), in the case of using the cross-linking type that contains unsaturated double bonds as (B), are those that generate radicals when exposed to ultraviolet rays, such as well-known benzoine and its derivatives, benzophenone and its derivatives, and acetophenone and its derivatives. In the case of using the ring-opening polymerization type, those that generate Lewis acids by the irradiation of ultraviolet rays--for example, onium salts of Lewis acids, etc.--can be cited as examples.

The solvent (D) used as necessary include water and organic solvents, and some examples of the organic solvents include alcohol-type solvents, such as methanol, ethanol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, isobutyl alcohol, pentyl alcohol, hexyl alcohol, heptyl alcohol, octyl alcohol, nonyl alcohol, decyl alcohol, diacetone alcohol, etc.; ether-type solvents, such as ethyl ether, butyl ether, ethylene glycol diethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, etc.; glycol-type solvents, such as ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol, triethylene glycol, triethylene glycol [sic], polypropylene glycol, methoxy glycol, ethoxy glycol, polyethylene glycol, glycerol, etc.; ketone-type solvents, such as acetone, methyl ethyl ketone, isobutyl ketone, cyclohexane, etc.; ester-type solvents, such as ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, ethyl formate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, phenyl acetate, etc.; hydrocarbon-type solvents, such as hexane, octane, cyclohexane, toluene, xylene,

etc.; and petroleum-type or halogenated hydrocarbon solvents, such as carbon tetrachloride, dichloromethane, trichloroethylene, tetrachloroethane, dichlorobenzene, etc., as well as N-methyl-2-pyrrolidone, monoethanol amine, diethanol amine, morpholine, etc. In order to adjust the solubility of the dye, the dispersibility of the dye or pigment, and the boiling point, surface tension, etc., of the recording solution appropriately and within the range that does not impair the desirable characteristics of the resulting recording solution, these solvents can be used singly or in combination of two kinds or more.

[left col, pg 4, -214-]

The recording solution described in the foregoing preferably contains a component that evaporates by heating. From this point of view, it is usually necessary to add at least one kind of monomer or solvent that has a boiling point of 150°C or below.

Various types of additives can be added to the recording solution of the present invention according to applications.

Used preferably as a viscosity regulator are methyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, gum arabic, starches, sodium alginate, etc.

Used as a surface-tension regulator are anionic, cationic, nonionic, etc., surfactants, and it is sufficient to use these surfactants in an amount that is 10 % or less, preferably 1 % or less, by weight of the recording solution.

The aforesaid surfactants can also be used as a dispersant in order to achieve stable dispersion of the recording agent. It is also possible to use pigment dispersants comprised of various pigment derivatives that are well known in the pigment industry.

It is also possible to add urea, nitrogen-containing compounds, etc., for the purpose of maintaining the stable solubility of the dye.

Furthermore, dimethyl ammonium chloride, alkylbenzyl, laurylamine acetate, N-alkyl trimethylene diamine, 2-bromonitropropane-1, 3-diol, benzotirazol, etc., can also be added as a stabilizer.

A pH regulator is added as necessary in order to increase the solubility of the recording agent, to maintain its stability, to adjust its hue, or to prevent changes in the physical properties of the solvent.

Cited as some examples of the pH regulator here are sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonium hydroxide, lower alkanolamine, sodium phosphate, sodium carbonate, etc.

In addition to the additives mentioned above, according to the application of the recording solution or in order to impart durability, etc., fluorescent dyes, infrared absorbents, fragrances, antifungal agents, bactericides, chelating agents, antioxidants, silane coupling agents, plasticizers, thermoplastic resins, etc., can also be added.

In the present invention, the irradiation of ultraviolet rays is conducted by a well-known means. If the recording solution contains a solvent with low volatility, it may become necessary to eliminate the solvent with (hot) air, etc., during the irradiation of ultraviolet rays or before or after it.

In the present invention, for the purpose of improving the adhesion of the surface of the recording medium and the recording solution, it is preferable to subject the surface to a physical treatment, such as a corona-discharge treatment, etc., or a chemical treatment using an anchoring agent, etc.

The following explains the present invention in detail, referring to working examples.

#### Working Example 1

In 20 micron-thick polyimide film (1), 100 holes (2) with a diameter of 30 microns were provided per 1 square millimeter.

A recording solution (3) described below was soaked in a piece of felt (4) and applied to the surface of the aforesaid polyimide film (1), thus placing the recording solution below in the holes uniformly.

The aforesaid film to which the recording solution was supplied was transferred over the heating head (5) that generated heat in response to input signals.

The recording solution that responded to the heating head was ejected and propelled to the polyester film (6) that was placed opposite to the heating head and whose surface had been subjected to a corona-discharge treatment, thus forming an image, and the image was exposed to ultraviolet rays and cured, after which the volatile components were eliminated with hot air. This image showed excellent solvent resistance.

In addition, a similar image was also obtained by the method that kept the aforesaid polyimide film with holes stationary and moved the heating head instead.

#### Formula of recording solution

##### (Recording Solution 1)

oil black HBB	6 parts by weight
ethylene glycol diacrylate	30
hydroxypropyl cellulose	2
isopropyl alcohol	40
ethylene glycol	10
benzoin ethyl ether	2

##### (Recording Solution 2)

food coloring red No. 3	7
ethylene glycol diacrylate	18
ethylene glycol	10
anionic surfactant	5

benzoin ethyl ether	1.2
refined water	45

## (Recording Solution 3)

phthalocyanine blue	4
bisphenol A diglycidyl ether	10
propylene oxide	10
methyl ethyl ketone	20
aromatic diazonium salt of a Lewis acid	1

(pp.33, manufactured by Asahi Denka Kogyo, a product name)

## [Recording solution preparation method]

With respect to Recording Solutions 1 and 2, after the dyes were dissolved, the solutions were filtered under pressure with a 3-micron filter.

Recording Solution 3 was prepared by dispersing the dye with an attritor and by filtering the solution with a 10-micron filter under pressure.

## Working Example 2

Using a 15 micron-thick film having 100 30-micron-diameter holes per 1 square millimeter and also using the recording solution below, an image with excellent solvent resistance was obtained in the same manner as in Working Example 1, except that no hot air was used.

## (Recording Solution 4)

carbon black	12 parts by weight
ultramarine blue	1
1,6-hexane diol diacrylate	30
styrene	40
dioctyl phthalate	5
benzophenone	2

bisdiethyl amino benzophenone

3

[Recording solution preparation method]

The same as that of Recording Solution 3.

[Effects of the Invention]

According to the present invention, the formation of bubbles at the time of supplying the recording solution to the film, which was a problem with inkjet printers, did not occur, and poor printing, etc., resulting from this problem also did not occur. Because the present invention cures the obtained images by the irradiation of ultraviolet rays, it can print images with excellent solvent resistance, thus making it possible to print on nonabsorptive printing medium.

4. Brief Explanation of the Drawings

Figure 1 is a plan view of the film; Figure 2 is a perspective view that illustrates the recording method; and Figure 3 contains cross-sectional drawings that illustrate the recording principle. The symbols in the figures have the following meanings.

1 ... film	2 ... fine holes
3 ... recording solution	3a ... bubbles
4 ... felt	5 ... heating head
6 ... recording paper	

Patent applicant:

Toyo Ink Manufacturing K.K.

[Paste the figures here. pp.215-216]

Key: a) Figure 1; b) Figure 2; c) Figure 3.

2/5/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01950736 \*\*Image available\*\*

RECORDING METHOD

PUB. NO.: 61-164836 A]

PUBLISHED: July 25, 1986 (19860725)

INVENTOR(s): IIDA YASUHARU

TAKAHASHI YOSHIFUMI

APPLICANT(s): TOYO INK MFG CO LTD [352425] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 60-005939 [JP 855939]

FILED: January 18, 1985 (19850118)

INTL CLASS: [4] B41J-003/04; B41J-003/04; B41J-003/20; B41J-031/00; B41M-005/00

JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)

JAPIO KEYWORD: R105 (INFORMATION PROCESSING -- Ink Jet Printers); R119 (CHEMISTRY -- Heat Resistant Resins)

JOURNAL: Section: M, Section No. 544, Vol. 10, No. 372, Pg. 48, December 11, 1986 (19861211)

ABSTRACT

PURPOSE: To enable the application on non-ink absorptive materials to be printed by a method wherein, a recording liquid is ejected and flown to a material to be printed and after recording, the adhered liquid droplets are cured by the irradiation of ultraviolet rays.

CONSTITUTION: A film filter 1 excellent in heat resistance, solvent resistance, abrasion resistance and mechanical strength is provided the arrangement of minute pores 2. As a heat generator, a thermal head generally used at present in thermal printing is employed. An ordinary colorant is dissolved in monomer and/or prepolymer or solvent. An initiator of photo-polymerization is of a nature generating Lewis acid by the irradiation of ultraviolet rays, and it is preferable that the recording liquid 3 contains a component to be vaporized when heated. The recording liquid 3 being immersed in a felt 4 is fed into the pores 2 perforated in the film surface 1 uniformly. Said film is moved freely on a thermal head 5 in accordance with an inputted signal. Onto a film 6, positioned opposite to the thermal head, the recording liquid is transferred into the plurality of minute pores in the film filter 1 which is ejected and flown thereby forming desired images thereon. After that, the adhered droplets are cured by the irradiation of UV rays and volatile component is removed by blowing heated air. As described above, the formed image is a hardened one, it is made possible to perform printing on non-ink absorptive materials.

CLIPPEDIMAGE= JP361164836A  
PAT-NO: JP361164836A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61164836 A  
TITLE: RECORDING METHOD

PUBN-DATE: July 25, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
IIDA, YASUHARU  
TAKAHASHI, YOSHIFUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYO INK MFG CO LTD	N/A

APPL-NO: JP60005939

APPL-DATE: January 18, 1985

INT-CL (IPC): B41J003/04; B41J003/04 ; B41J003/20 ; B41J031/00 ;  
B41M005/00

US-CL-CURRENT: 347/102

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable the application on non-ink absorptive materials to be printed by a method wherein, a recording liquid is ejected and flown to a material to be printed and after recording, the adhered liquid droplets are cured by the irradiation of ultraviolet rays.

CONSTITUTION: A film filter 1 excellent in heat resistance, solvent resistance, abrasion resistance and mechanical strength is provided the arrangement of minute pores 2. As a heat generator, a thermal head generally used at present in thermal printing is employed. An ordinary colorant is dissolved in monomer and/or prepolymer or solvent. An initiator of photo-polymerization is of a nature generating Lewis acid by the irradiation of ultraviolet rays, and it is preferable that the recording liquid 3 contains a component to be vaporized when heated. The recording liquid 3 being immersed in a felt 4 is fed into the

pores 2 perforated in the film surface 1 uniformly. Said film is moved freely on a thermal head 5 in accordance with an inputted signal. Onto a film 6, positioned opposite to the thermal head, the recording liquid is transferred into the plurality of minute pores in the film filter 1 which is ejected and flown thereby forming desired images thereon. After that, the adhered droplets are cured by the irradiation of UV rays and volatile component is removed by blowing heated air. As described above, the formed image is a hardened one, it is made possible to perform printing on non-ink absorptive materials.

COPYRIGHT: (C)1986, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-164836

⑬ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和61年(1986)7月25日
B 41 J 3/04	101 103 117	8302-2C 7513-2C A-8004-2C 7513-2C 6771-2H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)
3/20 31/00 B 41 M 5/00			

⑮ 発明の名称 記録方法

⑯ 特願 昭60-5939  
⑰ 出願 昭60(1985)1月18日

⑱ 発明者 飯田 保春 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内  
⑲ 発明者 高橋 喜文 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内  
⑳ 出願人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明細書

1. 発明の名称 記録方法

2. 特許請求の範囲

1. 微小な穴を規則的ないし不規則的に有するフィルムに記録液を付与し、該穴に記録液を供給したのち、入力信号に応じて発熱を行う発熱部を接触せしめることによって、上記穴中の記録液を加熱し、その加熱による記録液の熱膨張ないし記録液の気化によるエネルギーにより記録液を上記フィルムの微小な穴から被記録体に吐出飛翔して記録を行う記録方法において、該記録液としては、染料、顔料などの着色剤 (A)、紫外線の照射により硬化し得るモノマーおよび(もしくは)プレポリマー (B)、光重合開始剤 (C)、及び必要に応じて溶媒 (D) とかなるものを用い、記録後被記録体上の記録液に紫外線を照射することを特徴とする記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、微小な穴を多数有するフィルムに、紫外線硬化性のモノマーおよび(もしくは)プレポリマーを含有する記録液を供給した後、発熱部の作用により選択的に微小穴中の記録液を加熱吐出させて記録を行った後、紫外線を照射せしめて硬化する記録方法に関する。

(従来の技術)

オフィスオートメーション化の進歩的な開発が進む中で、現在最も開発の立ち遅れている分野は、ハードコピーを得るプリンターの分野である。

現在、プリンターの主流となっているものは、インパクトプリンターであるワイヤドット方式である。しかしこの方式は、スピードが遅い、騒音が激しいなどの問題で、高速の出力装置、あるいはOA機器としては問題がある。

そこで音の静かなノンインパクトプリンターが注目され、今日に至るまで各種の方式があるが、特に注目を得ているのはインクジェット方式である。

このインクジェット方式は、音が静か、ランニングコストが安い、普通紙が使える、特別の定着処理

を必要としない、カラー化が容易であるなどの多くの長所を有しているものの、ノズルのつまりに対する信頼性の不足、メンテナンスを必要とするという問題があり、また、これに関連して硬化性のペインダーおよび顔料が使用できない。このために紙への印刷はともかくとして、金属、プラスチックス、ガラスなどの非吸収性の被印刷物品への適用が困難とされているなどの多くの問題が残っている。

(本発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記のインクジェット方式による問題点を解決しようとするものである。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

本発明は、微小な穴を規則的ないし不規則的に有するフィルムに記録液を付与し、該穴に記録液を供給したのち、入力信号に応じて発熱を行う発熱部を接触せしめることによって、上記穴中の記録液を加熱し、その加熱による記録液の熱膨張ないし記録液の気化によるエネルギーにより記録液を上記フィルムの微小な穴から被記録体に吐出飛翔して記録を行

う記録方法において、該記録液としては、染料、顔料などの着色剤(A)、紫外線の照射により硬化し得るモノマーおよび(もしくは)プレポリマー(B)、光重合開始剤(C)、及び必要に応じて溶媒(D)とからなるものを用い、記録後被記録体上の記録液に紫外線を照射することを特徴とする記録方法を提供するものである。

本発明にて、微小な穴を規則的ないし不規則的に有するフィルムは、ポリイミド、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂フィルムないし、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、鉄、パラジウム等の金属フィルム等を単独あるいは積層して使用することができる。該フィルムは、耐熱性、耐溶剤性、耐摩擦性、機械的強度に優れるものが好ましい。

フィルムの厚さはフィルムの強度、記録液の吐出量に関係があるため、フィルムの材質および記録液の吐出量に応じて適宜決定することが必要であるが、フィルムの加工性、記録液の吐出量等から数ミクロン～数百ミクロンである。

また、微小な穴の大きさも、記録液の吐出量に応じて適宜選択可能であるが、記録液の保有および吐出状態より数ミクロン～数百ミクロンが好ましい。

あまり、穴を微小にすると記録液の吐出量が少なくて、印刷物の記録濃度が得らず、また、穴を大きくすると、吐出量が多すぎて微小なドットの形成に適さなくなる。

穴の形状は、なるべく円形状のドットを得るために圓形が好ましいが、穴の形状について特に制限されない。また、フィルムを貫通した穴であっても、フィルムの発熱部に面する側が貫通していない凹状の穴であってもよい。

また、上記微小な穴は、印写密度等に応じて個数を増減することが可能であり、穴の大きさとの兼合いがあるが、1mmあたり、1～100個程度である。

これらの微小な穴は、不規則な配列であってもよいが、規則的な配列をもって位置されることが好ましい。

入力信号に応じて発熱を行う発熱部は感熱記録等にて一般に使用されている発熱ヘッドがそのまま、

あるいは、さらに加工を加えて使用することができる。

本発明にて記録液中の着色剤(A)としては、染料および顔料の多くのものがそれぞれ単独ないし混合して有効に用いられる。

染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染染料、含金属染料、連染染料、硫化染料、反応性染料、分散染料、アルコール可溶性染料、油溶性染料等であり、また、化学構造からいうと、アクリジン染料、アニリンブラック、アントラキノン、染料、アジン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、ベンゼおよびナフトキン染料、インジゴイド染料、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、ロイコ連染染料エステル、ナフトールイミド染料、ニグロシンおよびインジエリン、ニトロおよびニトロソ染料、オキサジンおよびジオキサジン染料、酸化染料、フタロシアニン染料、ポリメチン染料、キノフクロン染料、硫化染料、トリおよびジアリルメタン染料、チアジン染料、チアゾール染料、キサンテン染料が有効に用いられる。

また、顔料としては有機顔料および無機顔料のいずれもが用いられる。

有機顔料としては、ニトロソ系、ニトロ系、フタロシアニン系、不溶性アゾ系、難溶性アゾ系、可溶性アゾ系、塩基性染料レーキ系、酸性染料レーキ系、連染染料レーキ系、キナクリドン系、ジオキサジン系、ペリレン系、イソインドリノン系等が好適に使用される。

無機顔料としては、カーボンブラック、チタンホワイト、酸化コバルト、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、鉛丹等が好適に使用される。

なお、着色剤(A)は、モノマーおよび(もしくは)プレポリマー(B)あるいは溶媒(D)に溶解していることが好ましいが、分散染料のような一部の染料あるいは顔料を記録剤として用いる場合には、フィルムの微小な穴よりも少なくとも粒径の小さくなるようにして分散させる必要がある。このような分散している場合の記録剤の粒径としては数ミクロン以下、好ましくは1.0ミクロン以下である。

スフェノールAジグリジルエーテル、多価アルコールのポリグリジルエーテル、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、環状エーテル類、ラクトン類などがある。

光重合開始剤(C)としては、不飽和二重結合を含む架橋重合型の場合には、自体公知のベンゾインおよびその誘導体、ベンゾフェノンおよびその誘導体、アセトフェノンおよびその誘導体などのように紫外線の照射によりラジカルを発生するものがあり、閉環重合型の場合には、ルイス酸のオニウム塩などのように紫外線の照射によりルイス酸を発生するものを例示することができる。

必要に応じて用いられる溶媒(D)としては、水および有機溶剤があり、有機溶剤としては、アルコール系溶剤、例えば、メタノール、エタノール、*n*-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシリアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコ

素外線の照射により硬化し得るモノマーおよび(もしくは)プレポリマー(B)としては、自体公知のものであり、不飽和二重結合を含む架橋重合型のもの、およびエポキシ基を含む閉環重合型のものがある。

不飽和二重結合を含む架橋重合型のモノマーとしては、ステレン類、アルキル(メタ)アクリレート類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート類、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート類、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどを例示することができ、同じくプレポリマーとしてはエポキシ樹脂、ポリエステルなどの(メタ)アクリレート類、イソシアネート基含有樹脂と水酸基含有不飽和モノマーとの反応物などを例示することができる。

エポキシ基を含む閉環重合型のものとしては、ビ

ール、デシルアルコール、ジアセトシアルコール等、エーテル系溶剤、例えば、エチルエーテル、ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等、グリコール系溶剤、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、トリエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、メトキシグリコール、エトキシグリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ケトン系溶剤、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサン等、エステル系溶剤、例えば、酢酸エチル、酢酸ブロビル、酢酸ブチル、ギ酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、フェニルアセテート等、炭化水素系溶剤、例えば、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、石油系炭化水素溶剤、ハロゲン化炭化水素溶剤、例えば、四塩化炭素、ジクロロメタン、トリクロロエチ

レン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン等、また、N-メチル-2-ピロリドン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モルホリン等を用いることができる。これらの溶剤は染料の溶解性、染料、顔料の分散性、また、記録液の沸点、表面張力等を適宜に調整することを考慮し、また、記録液の好ましい特性を損なわない範囲にて1種ないし2種以上を用いることができる。

以上のような記録液は、加熱により気化する成分を含むことが好ましく、この点から一般に150℃以下の沸点を有するモノマーもしくは溶媒の1種以上を添加する必要がある。

本発明における記録液には、目的に応じて各種の添加剤を適宜添加することができる。

粘度調整剤としては、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アラビアゴム、スター、アルギン酸ナトリウム等が好適に用いられる。

表面張力調整剤としては、アニオン系、カチオン

系、非イオン系等の活性剤を用いることができ、これら活性剤は、記録液に対して10重量%以下、好適には1重量%以下の使用量にて十分である。

また、記録剤が安定して分散するようにするため、分散剤として上記活性剤を用いることができるが、顔料分野において公知である各種の顔料誘導体からなる顔料分散剤を用いることもできる。

また、染料の安定した溶解性を保つため、尿素あるいは含窒素化合物等の添加も行うことができる。

また、ジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジル、ラウリルアミンアセテート、N-アルキルトリメチレンジアミン、2-ブロモニトロプロパン-1、3-ジオール、ベンゾトリアゾールなどを安定剤として加えることもできる。

pH調整剤は、記録剤の溶解性をあげたり、安定性を保つため色相の調整のため、あるいは溶剤の物性の変化を防止するため必要に応じて添加される。

pH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、低級アルカノールアミン、リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。

上記ポリイミドフィルム(1)面に下記記録液(3)を、フェルト(4)を漫透させて付与し、穴の中に下記記録液を一様に供給した。

上記記録液を供給されたフィルムを入力信号に応じて発熱する発熱ヘッド(5)上を移動させた。

発熱ヘッドと相対する側に配置された、裏面にコロナ放電処理したポリエステルフィルム(6)に発熱ヘッドに応答した記録液が吐出飛翔して画像を形成し、紫外線を照射して硬化せしめた後、温風により揮発成分を除去した。この硬化画像は、耐溶剤性に優れたものであった。

また、前記穴のあけたポリイミドフィルムを固定し、発熱ヘッド部を移動させる方式においても同様の画像を得ることができた。

#### 記録液の処方

##### (記録液1)

オイルブラックHBB	6重量部
エチレングリコールジアクリレート	30
ヒドロキシプロピルセルロース	2
イソプロピルアルコール	40

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

#### 実施例1

厚さ20ミクロンのポリイミドフィルム(1)に、1mm<sup>2</sup>平方当り、直徑30ミクロンの穴(2)を100個設けた。

エチレングリコール	1.0
ベンゾインエチルエーテル	2
(記録液 2)	
食用赤色 3 号	7
エチレングリコールジアクリレート	1.8
エチレングリコール	1.0
アニオン系界面活性剤	5
ベンゾインエチルエーテル	1.2
精製水	4.5
(記録液 3)	
フタロシアニンブルー	4
ビスフェノール A ジグリシジルエーテル	1.0
プロピレンオイサイド	1.0
メチルエチルケトン	2.0
ルイス酸の芳香族ジアゾニウム塩 (PP-33, 旭電化工業製, 商品名)	1

## (記録液の製造法)

記録液 1 および 2 は、染料を溶解したのち、3 ミクロンのフィルターにて加圧ろ過を行った。

印写不良等も生ぜず、紫外線照射によって硬化画像とするために、耐溶剤性に優れた印刷を行うことが可能となり、非吸収性被記録体への印刷も可能となつた。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、フィルムの平面図、第 2 図は記録方法を示す斜視図、第 3 図は記録原理を示す断面図であり、図中の記号は下記の通りである。

- 1 . . . フィルム, 2 . . . 微小な穴,
- 3 . . . 記録液, 3 a . . . バブル,
- 4 . . . フェルト, 5 . . . 発熱ヘッド,
- 6 . . . 記録紙

特許出願人  
東洋インキ製造株式会社

記録液 3 は、アトライターにて分散させ、1.0 ミクロンのフィルターにて加圧ろ過を行った。

## 実施例 2

厚さ 1.5 ミクロンのニッケル箔に 1 m² 平方当り直徑 3.0 ミクロンの穴を 100 個設けたフィルムを用い、下記記録液を用い、温風を当てない以外は実施例 1 と同様の方法にて耐溶剤性に優れた画像を得た。

## (記録液 4)

カーボンブラック	12 重量部
鉛筆	1
1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	3.0
スチレン	4.0
ジオクチルフタレート	5
ベンゾフェノン	2
ビスジエチルアミノベンゾフェノン	3

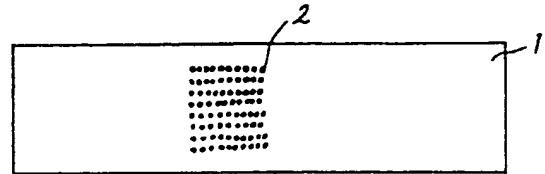
## (記録液の製造法)

記録液 3 と同様。

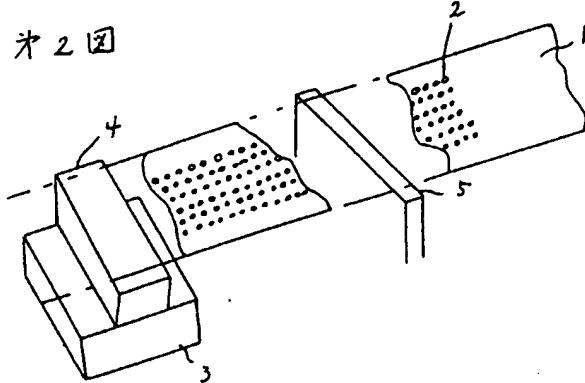
## 〔発明の効果〕

本発明によれば、インクジェットにて問題となつていた記録液供給時の気泡の発生、それにともなう

オ 1 図

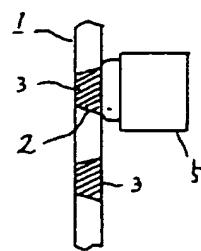


オ 2 図

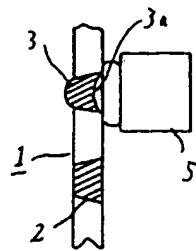


第3回

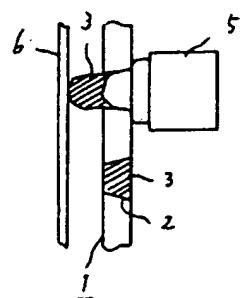
(A)



(B)



(C)



BEST AVAILABLE COPY